

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B29C 33/60, C09D 127/12, 183/00, C08L 27/12, C08K 5/00, C09K 3/00, C08L 83/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/00307 (43) 国際公開日 1995年1月6日 (05.01.95)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="228 447 829 1142"><p>(21) 国際出願番号 POT/JF94/00995 (22) 国際出願日 1994年6月22日 (22. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/153237 1993年6月24日 (24. 06. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) (JP/JP) 阿賀 司 (AGA, Tsukasa) (JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一丁目1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 茂 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p></td><td data-bbox="829 447 1424 1142"></td></tr></table> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			<p>(21) 国際出願番号 POT/JF94/00995 (22) 国際出願日 1994年6月22日 (22. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/153237 1993年6月24日 (24. 06. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) (JP/JP) 阿賀 司 (AGA, Tsukasa) (JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一丁目1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 茂 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
<p>(21) 国際出願番号 POT/JF94/00995 (22) 国際出願日 1994年6月22日 (22. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/153237 1993年6月24日 (24. 06. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) (JP/JP) 阿賀 司 (AGA, Tsukasa) (JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一丁目1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 茂 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>				
<p>(54) Title : ABHERENT COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 非粘着性組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An adherent composition comprising (A) a compound having a C₄-C₂₀ perfluoro-alkyl or alkenyl group, (B) polytetrafluoroethylene having a number-average molecular weight of 500 thousand or less, and (C) at least one compound selected from the group consisting of silicone oils, silicone resins and highly fluorinated compounds each having a boiling point of 100 °C or above, except for those included in the components (A) and (B). This composition prevents various articles from adhering to each other and is suitable as a parting agent, antiblocking agent, wire stripping agent, and so forth.</p>				

(57) 要約

(A) 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物、

(B) 数平均分子量50万以下のポリテトラフルオロエチレン、および

(C) シリコンオイル、シリコン樹脂および沸点が100℃以上の高度にフッ素化された化合物 ((A)成分と(B)成分に含まれるものを除く。) よりなる群から選択される少なくとも一つの化合物、を含んでなるを開示する。

該組成物は、離型剤、アンチブロッキング剤、電線のストリップ剤等として好適な、物品間に非粘着性を付与する性質を有する

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダードトバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明細書

非粘着性組成物

技術分野

本発明はフッ素化合物を含有する、物品間に非粘着性を付与する性質を有する組成物に関する。本発明はまた該組成物を有効成分とするアンチブロッキング剤、電線のストリップ剤および離型剤にも関する。

従来の技術

同種物質又は異種物質間の粘着を防止する物質への要求がある。例えば合成樹脂又はゴム等の高分子物質又はセメント、セラミックス等の成形物の製造の際には(金)型から被成形物を容易に離脱させるため離型剤を必要とする場合が多い。

また絶縁電線上に金属細線を編組してシールド層を形成した同軸ケーブルにおいてシールド層と絶縁電線との間の分離性をよくして端末処理作業を容易にすることが望まれる。絶縁電線を複数本集合しこれに保護被覆を施して形成するケーブルの場合にも絶縁電線と保護被覆との分離性をよくすることは端末処理作業を容易にするために重要である。

また加硫前のゴムあるいは加硫後のゴムを重ねて置いておくと、ゴム自体の粘着性により互にくっつき合って、はがすのが困難になる。すなわちブロッキング現象が起こる。これを防止するには多くの場合アンチブロッキング剤が必要となる。

高分子物質等の成形の際に(金)型との分離を容易にするために使用する離型剤としては、従来例えばシリコンオイル、鉱物油、パラフィンワックス、脂肪酸誘導体、グリコール等の天然若しくは合成化合物や、タルク、マイカ等の無機物等が用いられている。一般にこれらの離型剤は被成形物

が導入される以前に型に塗布され、離型寿命の短い場合には毎回導入物に塗布されるのが普通である。

タルク、マイカ等の無機物は、金型に均一に付着させることが困難で十分な離型性を得られない、また粉末が飛散し周囲の作業環境を悪くするといった問題がある。

シリコンオイルは離型性が良好なため最も普遍的に使用されている離型剤であるが、この場合でもウレタンやエポキシ樹脂のように接着性の強い物に使用する場合は、酸化珪素の微粉末等を添加して離型剤膜の強度を改良したものを多量に塗布する必要がある。この様に多量に塗布することは離型剤の被成形物への移行を招き、被成形物表面の後処理、例えば塗装や被着処理が不可能になるばかりでなく、コスト面からも望ましいことではない。

さらに多量に離型剤を塗布する事により一つの金型で成形加工を続けると離型剤のカスや被成形物のカス等が金型表面に残存し金型をたびたび洗滌する必要が生じ成形加工の能率を低下させる原因になっていた。

またパーフルオロアルキル基を有するアルコールのリン酸エステルとシリコン油等を配合した離型剤も知られており(特公昭53-23270号公報)、エポキシ樹脂等粘着力の強い樹脂の離型剤として有効である。

しかし上記公報に記載の離型剤を電線の端末処理作業を容易にするためのストリップ剤や、加硫又は未加硫ゴムのアンチブロッキング剤として使用しても十分な効果は得られないし、シリコンオイルやタルク、マイカ等の無機物質についても同様であり、タルクやマイカでは性能不十分に加え離型剤としての使用と同様の問題がある。

発明の概要

本発明は離型剤、電線のストリップ剤、合成樹脂や加硫又は未加硫ゴム

のアンチブロッキング剤として有用な非粘着性の組成物を提供することを目的とする。

本発明は、

(A) 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物、

(B) 数平均分子量50万以下のポリテトラフルオロエチレン、および

(C) シリコンオイル、シリコン樹脂および沸点が100℃以上の高度にフッ素化された化合物 ((A)成分と(B)成分を除く。) よりなる群から選択される少なくとも一つの化合物、

を含んでなる基材に非粘着性を付与する組成物を要旨とする。

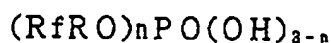
本発明はまた上記組成物を有効成分とするアンチブロッキング剤、電線のストリップ剤および離型剤をも要旨とする。以下本発明を詳細に説明する。

発明の詳細な記述

本発明の組成物の成分である4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物としては、4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有するリン酸エステル若しくはその塩、ホスホン酸誘導体およびホスフィン酸誘導体並びに4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を含有するモノ置換エチレン又は(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は共重合体を挙げることができる。このうち特に好ましいものはパーフルオロアルキル又はアルケニル基含有リン酸エステル又はその塩である。

本発明で使用されるパーフルオロアルキル又はアルケニル基含有リン酸エステル又はその塩のうち好ましいものとしては、リン酸(オルトリン酸、化学式 H_3PO_4 又は $PO(OH)_3$)の3つの水酸基の水素原子の1～2個が、

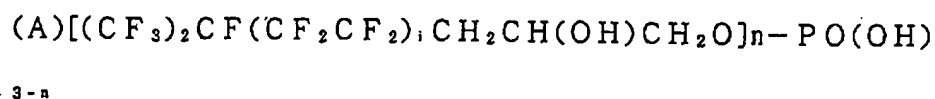
炭素数4～20のパーフルオロアルキル基を一部に有する有機基で置換された下記一般式の化合物又はその塩を挙げることができる。



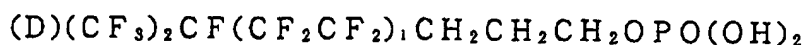
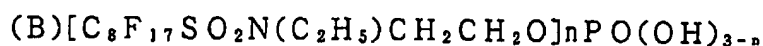
[式中、Rfは炭素数4～20のパーフルオロアルキル基、nは1～2の整数、Rは $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 又は $-SO_2N(R')C_1H_{2l}-$ で表わされる2価の有機基を示す(式中、ZはH、 CH_3 、 C_2H_5 、Cl又は OR'' (R''はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 又は $-CH_2COOH$ 若しくはその塩を示す。)、mは0又は1～4の整数、R'は炭素数1～4のアルキル基、lは1～4の整数を示す。)]。塩の具体的例示としては例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を挙げることができる。

斯かるパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルのうち特に好ましいものは、上記一般式においてRfが炭素数7～20のパーフルオロアルキル基で、Rがアルキレン基、置換基ZとしてOH及び $-OCOCH_3$ を有する $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 基又はR'が CH_3 又は C_2H_5 である $-SO_2N(R')C_1H_{2l}-$ 基であるパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルである。

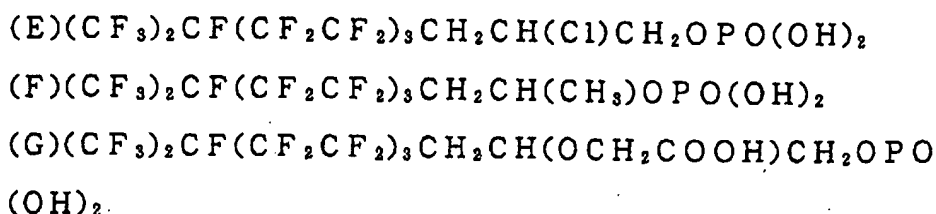
これらパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルの例を更に具体的に示すと以下のようである。



(式中、iは1以上の整数である。)

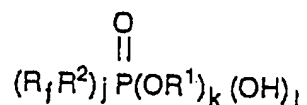


(式中、iは1以上の整数である。)



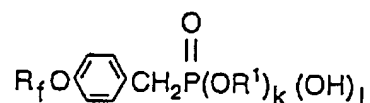
本発明のパーフルオロアルキル基含有リン酸エステル及びその塩は単独でも或いは2種以上併用しても使用することができる。

本発明で用いるパーフルオロアルキル又はアルケニル基含有ホスホン酸誘導体およびホスフィン酸誘導体は、一般式：



(式中、 R_f は、炭素数4～20のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基、 R^1 は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基又は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基又は基- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2$ -(R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す)。但し、 j 、 k 、 l は整数であり、 $j \geq 1$ 、 $k \geq 0$ 、 $l \geq 0$ 、 $j + k + l = 3$ とする。)、

又は一般式：

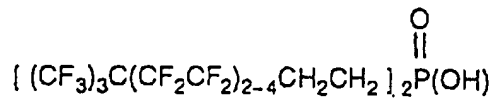
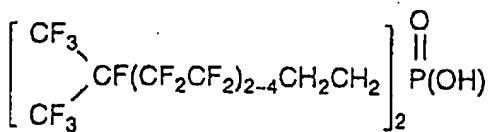
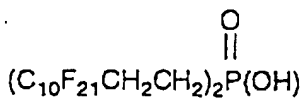
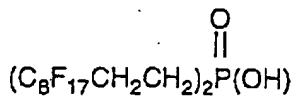
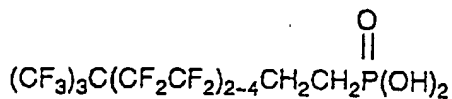
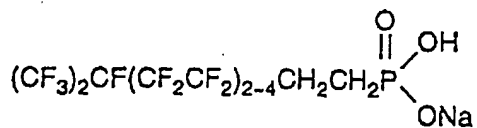
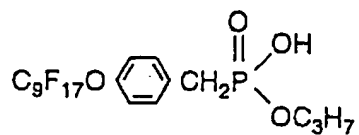
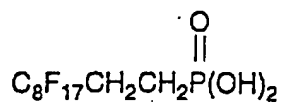
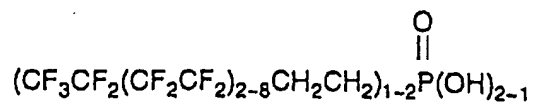


(式中、 R_f 、 R^1 は上記に同じ。但し、 k 、 l は整数であり、 $k \geq 0$ 、 $l \geq 0$ 、 $k + l = 2$ とする。)

によって示されるものが好ましい。上記ホスホン酸誘導体又はホスフィン酸誘導体は塩の形で使用してもよい。塩の具体例はリン酸エステルの場合

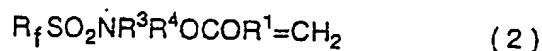
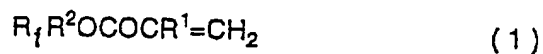
と同様である。

ホスホン酸誘導体若しくはホスフィン酸誘導体の具体例を示すと以下の如くである。



本発明で用いるパーフルオロアルキル基含有ホスホン酸誘導体若しくはホスフィン酸誘導体又はその塩は単独でもあるいは2種以上併用して使用することができる。

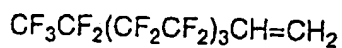
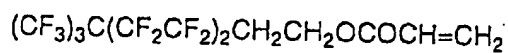
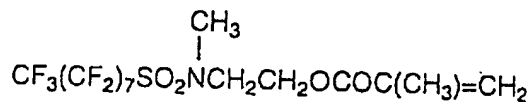
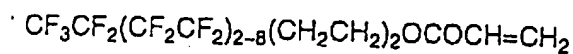
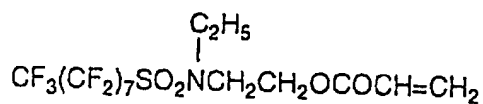
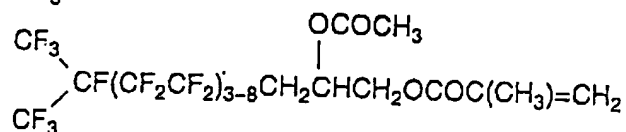
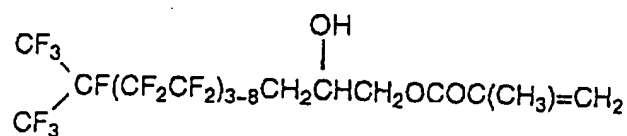
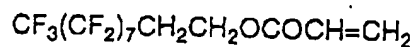
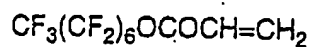
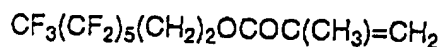
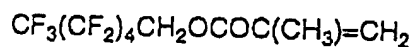
次に本発明で用いるパーフルオロアルキル又はアルケニル基を含有するモノ置換エチレン又は(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は共重合体は、これらのモノマーの単独重合体、これらのモノマーの2種以上よりなる共重合体およびこれらのモノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体を含む。パーフルオロアルキル又はアルケニル基含有モノ置換エチレン及び(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、下記一般式(1)～(5)で表わされる化合物を挙げることができる。



(式中、 R_f は、炭素数4～20のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1～10のア

ルキレン基又は基-CH₂CH(OR³)CH₂-(R³は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、R⁴は炭素数1~10のアルキレン基を示す。)

上記一般式(1)~(5)で表わされる含フッ素化合物の具体例を以下に挙げる。



また、これらモノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えばアクリル酸又はメタアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、トリデシル、セチル、ステアリル、メトキシエチル、エトキシエチル、ブトキシエチル、メトキシポリエチレングリコール、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、ジエチルアミノエチル、グリシジル及びテトラヒドロフルフリルエステル、アクリアミド、メタクリアミド、炭素数2~18の1価の有機酸ビニルエステル、炭素数1~18のアルキルのビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、(メタ)クロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基を含有するモノ置換エチレン又は(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体若しくは共重合体、又はこれらのモノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体を得るには、通常の重合方法が何れも採用でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。具体的には、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等を例示できる。まずパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基を含有するモノ置換エチレンおよび/又は(メタ)アクリル酸エステル、および任意的にこれに共重合可能なモノマーよりなるモノマーを、適当な有機溶剤に溶解させるか(溶液重合)又は乳化剤を用いて水に分散(乳化重合)させ、次いでこの溶液又は分散液に、過酸化物、アゾ化合物、電離性放射線等の重合開始源を作用させることによって、重合体を得ることができる。有機溶剤としては特に制限されないが、例えば、メチルクロロホルム、テトラクロロジフルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハ

ロゲン化炭化水素系溶剤等を例示できる。かくして得られる重合体の平均分子量は、2000～6000程度である。また、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基を含有するモノ置換エチレンもしくは(メタ)アクリル酸エステルとこれに共重合可能なモノマーとの割合は、通常前者が30重量%以上含まれることが好ましい。さらに好ましくは、60重量%以上である。

本発明の非粘着性組成物はポリテトラフルオロエチレンを必要とする。その数平均分子量は50万以下であることが必要で好ましくは5万～30万の範囲である。数平均分子量が50万を越えると良好な非粘着性が得られない。

ポリテトラフルオロエチレンは成分(A)のパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物1重量部に対し0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部用いる。30重量部以上とすると良好な非粘着性が得られないし、0.1重量部以下であると非粘着性が全く発揮されない。

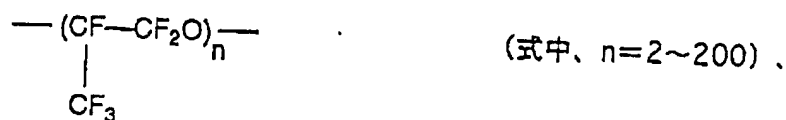
本発明の組成物はさらにシリコンオイル、シリコン樹脂および沸点が100℃以上の高度にフッ素化された化合物((A)成分と(B)成分に含まれるものを除く。)から成る群から選択される少なくとも一つの化合物を必要とする。

本発明において用いられるシリコンオイルとしては室温で液状又は半固体状の非硬化性のポリシロキサンで側鎖には炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、フェニル基などを有する化合物が好ましい。

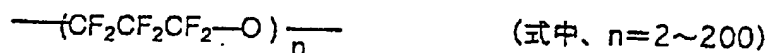
本発明において用いられるシリコン樹脂としては公知のものを広く使用でき、例えばメチルシリコンワニスを挙げることができる。メチルシリコンワニスは、 SiO_2 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

等の構造単位の種々の組合わせから成る共重合体であって、三次元網状構造を有している。該共重合体は架橋可能な基(例えば水酸基等)を有していても、あるいは有していなくてもよい。

沸点が100℃以上の高度にフッ素化された化合物としては、前記(A)成分や(B)成分を除く化合物であって、



または、



の繰り返し単位を有するポリクロロトリフルオロエチレンやパーフルオロポリエーテル油が好適で、具体的にはクライトックス(Krytox、デュポン社製)、フォンブリン(Fomblin、モンテフルオス社製)、ダイフロイル(ダイキン工業社製)、デムナム(ダイキン工業社製)等の商品名で市販されているものが挙げられる。

成分(C)の化合物は成分(A)のパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物1重量部に対し0.05～10重量部、好ましくは配合量0.2～5重量部用いる。10重量部以上とすると被着体表面のべたつきが大きくなり後処理ができなくなるし、0.2重量部以下では非粘着剤に必要なある程度のすべり性が付与されない。

以上の組成物の各成分を媒体としての水又は有機溶媒に溶解、分散又は乳化させて液状として使用する。

媒体として用いる有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、四塩化炭素、塩化メチレン、塩化エチレン、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、トリクロルエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これら有機溶剤は単独でも或いは併用しても用いることができる。

媒体として水を用いた場合には各成分を水に分散又は乳化させるために界面活性剤を用いる。適した界面活性剤としては、通常のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤のいずれをも挙げることができ、特に限定はない。これ等各種の界面活性剤の例を挙げれば次の通りである。

アニオン性界面活性剤：

高級脂肪酸アルカリ塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルりん酸エステル、含弗素カルボン酸、含弗素スルホン酸等

カチオン性界面活性剤：

高級アミンハロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルビリジニウム、第4級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン等

ノニオン性界面活性剤：

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエス

テル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーエステル類等、
両性界面活性剤：

ベタイン型、イミダゾリン型等を含む、2級、3級アミンや4級アンモニウム塩型等

アニオン基としてはカルボン酸、硫酸エステル、スルホン酸、りん酸エステル型が有用である。

本発明の非粘着性組成物は樹脂、繊維、ゴム、紙、金属、セラミック等の表面に塗布してこれらの物質間の粘着を防止するのに有用である。例えば本発明の組成物の各成分を媒体としての水又は有機溶媒に溶解、分散又は乳化させた液状物を被塗布物に浸漬、吹付け、刷毛塗り、布に含浸させることによる塗布等公知の方法により塗布し、通常は乾燥して媒体(水又は有機溶媒)を除去する。塗布量は固形分として $2\sim 100\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $5\sim 50\text{ g/m}^2$ である。

本発明の組成物は同一種類の物質間の粘着防止のためばかりではなく異なる種類の物質間の粘着防止にも使用できる。本発明の非粘着性組成物を適用する材質の好ましい組合せとしては同一材質同志及び樹脂とゴム、樹脂と金属、樹脂とセラミック、ゴムと金属、金属とセラミック等を挙げることができる。従って本発明の組成物は成形物を成形する際の離型剤、電線のストリップ剤、合成樹脂や加硫又は未加硫ゴムのアンチブロッキング剤として特に有用である。

実施例

次に本発明の組成物を実施例によって説明し、さらに組成物を基材に塗布した場合の非粘着性および電線のストリップ性についても記載する。

実施例 1

水100重量部に界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルアミン(ニッサンナイミンS-220、日本油脂(株)製)0.25重量部を溶解した液に、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(OH)CH_2O]_nPO(OH)_{3-n}$ ($n=1\sim3$ 、平均1.4)1重量部、シリコンオイル(シリコンSH200、東レ・ダウコーニングシリコン(株)製)2重量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスパージョン(ルブロンLDW-10、ダイキン工業(株)製、数平均分子量20万)5重量部を加え、ホモキサーを用いて攪拌し、乳濁液を得た。

実施例2

実施例1においてシリコンオイルの代わりに、含フッ素オイル(ダイフロイルNo. 1、 $Cl(CF_2CFCl)_3Cl$ を主成分とする、ダイキン工業(株)製)2重量部を用いた外は実施例1と同様にして乳濁液を得た。

実施例3

実施例1において用いたパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルの代わりにその NH_4 塩1重量部を用い、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルアミンの代わりにポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(ニッサンノニオンHS-208、日本油脂(株)製)0.25重量部を用い、シリコンSH200の代わりにシリコンエマルジョンSH7036(約38%の水性エマルジョン、東レ・ダウコーニングシリコン(株)製)を用いた外は実施例1と同様にして乳濁液を得た。

実施例4

実施例1において用いたパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルの代わりに $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$ の NH_4 塩1重量部を用いたこと、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルアミンの代わりにポリオキシエチレンモノオレエート(ニッサンノニオン0

－ 2、日本油脂(株)製) 0.25 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

実施例 5

実施例 1 において用いたリン酸エステルの代わりに $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(CH_3)OPO(OH)_2$ の NH_4 塩 1 重量部を用いたこと、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルアミンの代わりにポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩(ニッサントラックス K-40、約 35% 水溶液、日本油脂(株)製) 0.25 重量部を用いたこと、およびシリコン SH200 の代わりに含フッ素オイル(デムナム S-20、ダイキン工業(株)製、平均分子量 2900) 2 重量部を用いた外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 1

実施例 1 において PTFE を用いなかった外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 2

実施例 1 においてシリコンオイルを用いなかった外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 3

実施例 1 においてパーフルオロアルキル基含有リン酸エステルを用いなかった外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 4

実施例 1 においてシリコンオイルおよび PTFE を用いなかった外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 5

実施例 1 においてリン酸エステルおよび PTFE を用いなかった外は実

実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 6

実施例 1 においてリン酸エステルおよびシリコンオイルを用いなかった外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 7

実施例 1 において用いた数平均分子量 20 万の P T F E の代わりに、数平均分子量 350 万の P T F E を用いた外は実施例と同様にして乳濁液を得た。

比較例 8

実施例 1 において P T F E の代わりにテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P F A)ディスパーション(AD-1 S、ダイキン工業(株)製)を用いた外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

比較例 9

実施例 1 において P T F E の代わりにテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(F E P)ディスパーション(ND-1、ダイキン工業(株)製)を用いた外は実施例 1 と同様にして乳濁液を得た。

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 の組成物の組成を一括して表 1 に示す。

非粘着性試験

上のように調製した組成物を用いて下記のような非粘着試験を行った。

1. 試験片の作成

2 t(厚さ)×30×100 mmの軟質ポリ塩化ビニル標準試験シート(高藤化成製)の片面に組成物を固形成分として均一になるように60 mgはけ塗りし、100℃の乾燥器で3分間乾燥させる。

室温放置後、このシートの処理面にもう1枚の未処理のシートを重ね合

わせ試験片を作成する。

2. 試験方法及び条件

1. で作成した試験片をプレス機を用いて $100^{\circ}\text{C} \times 20\text{ kg/cm}^2 \times 30$ 秒というプレス条件でプレスする。

このプレス条件は2枚の未処理の軟質ポリ塩化ビニルシートをプレスした際、その形状をくずさずに粘着性が大きくなる、すなわちかなりの力を加えなければはがれない条件である。

3. 非粘着性能の判定

2. でプレスした試験片を 25°C に1時間放置後、手ではがすことにより非粘着性能を次の基準で判定する。

非粘着性能判定基準：

- 5 自然にはがれている
- 4 ほとんど力を加えずにはがれる
- 3 少し力を加えればはがれる
- 2 部分的な粘着がありはがれにくい
- 1 ほとんど全面が粘着しておりかなりの力を加えなければはがれない

以上の結果を表1にまとめて示す。

電線のストリップ性試験

上記組成物を用いて電線のストリップ性試験を行った。

1. 試料の作成

以下の手順で試料を作成した。

i) 銅線に、押出成形機を用いて 170°C でポリ塩化ビニル樹脂を1mmの厚みに被覆して絶縁層1を形成した後、ストリップ剤を浸したスポンジを

用いて絶縁層 1 の表面にストリップ剤を塗布する。

ii) i) で作製した、ストリップ剤を塗布した絶縁層 1 を有する銅線に、押出成形機を用いて 170℃でポリ塩化ビニル樹脂を 0.5mmの厚みに被覆して絶縁層 2 を形成する。

2. 試験方法及び条件

1. で作成した試料の絶縁層 2 を穴あきニッパを用いてストリップさせる。

3. ストリップ性の判定

ストリップした時の状態を下記の 3 段階で評価する。

- ◎：スムーズにストリップでき、絶縁層 1 の伸びも全くない。
- ×：何とかストリップできるが絶縁層 1 が引き伸ばされる。
- ××：ストリップできない、ないしはストリップが困難である。

以上の結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

	パーフルオロ アルキル基含有 リン酸エステル		界面活性剤		シリコンまたは フッ素系オイル		ポリテトラフル オロエチレン		非粘着 性能	電線スト リップ性
	*1 種類	使用量 (部)	*2 種類	使用量 (部)	*3 種類	使用量 (部)	*4 種類	使用量 (部)		
1	(A)	1	(1)	0.25	(イ)	2	PTFE1	5	5	◎
2	(A)	1	(1)	0.25	(ハ)	2	PTFE1	5	4~5	◎
3	(A)の NH_4 塩	1	(3)	0.25	(ロ)	2	PTFE1	5	4~5	◎
4	(D)の NH_4 塩	1	(2)	0.25	(イ)	2	PTFE1	5	5	◎
5	(F)の NH_4 塩	1	(4)	0.25	(ニ)	2	PTFE1	5	4	◎
1	(A)	1	(1)	0.25	(イ)	2	-	-	3	×
2	(A)	1	(1)	0.25	-	-	PTFE1	5	2	×
3	-	-	(1)	0.25	(イ)	2	PTFE1	5	3	×
4	(A)	1	(1)	0.25	-	-	-	-	2	×
5	-	-	(1)	0.25	(イ)	2	-	-	3	×
6	-	-	(1)	0.25	-	-	PTFE1	8	2	×
7	(A)	1	(1)	0.25	(イ)	2	PTFE2	5	3	×
8	(A)	1	(1)	0.25	(イ)	2	PFA	5	2	×
9	(A)	1	(1)	0.25	(イ)	2	PEP	5	3	×

表1の注:

*1

リン酸エステル

(A): $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(OH)CH_2O]_n-PO(OH)_{3-n}$

$n=1\sim 3$ 、平均1.4、

(D): $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$

(F): $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(CH_3)OPO(OH)_2$

*2

(1)ポリオキシエチレンアルキルアミン(ニッサンナイミンS-220、日本油脂(株))

(2)ポリオキシエチレンモノオレエート(ニッサンノニオン0-2、日本油脂(株))

(3)ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(ニッサンノニオンHS-208 日本油脂(株))

(4)ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩(35%水溶液、ニッサントラックスK-40、日本油脂(株))

*3

(イ)シリコンSH200、トーレシリコン(株)

(ロ)シリコンエマルジョンSH-7036(38%水性エマルジョン、トーレシリコン(株))

(ハ)C1(CF₂CFCl)₃C1(ダイフロイルNo.1、ダイキン工業(株))

(ニ)繰り返し単位 $-(CF_2CF_2CF_2O)_n-$

$n=16$ (デムナムS-20、ダイキン工業(株)製)

*4

PTFE 1: ポリテトラフルオロエチレン、数平均分子量 20 万

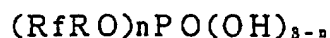
PTFE 2: ポリテトラフルオロエチレン、数平均分子量 350 万

PFA: テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビールエーテル共重合体

FEP: テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体

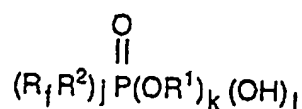
請求の範囲

1. (A) 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物、
(B) 数平均分子量50万以下のポリテトラフルオロエチレン、および
(C) シリコンオイル、シリコン樹脂および沸点が100℃以上の高度にフッ素化された化合物 ((A)成分と(B)成分に含まれるものを除く。)よりなる群から選択される少なくとも一つの化合物、
を含んでなる非粘着性組成物。
2. 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物がリン酸エステル又はその塩である請求の範囲第1項に記載の組成物。
3. リン酸エステルが一般式：



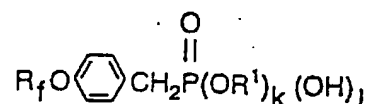
[式中、Rfは炭素数4～20のパーフルオロアルキル基、nは1～2の整数、Rは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Z})\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')\text{C}_l\text{H}_{2l}-$ で表わされる2価の有機基を示す(式中、ZはH, CH_3 , C_2H_5 , Cl又は OR'' (R'' はH, CH_3 , C_2H_5 , COCH_3 , COC_2H_5 又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 若しくはその塩を示す。)、mは0又は1～4の整数、R'は炭素数1～4のアルキル基、lは1～4の整数を示す。)] で表される化合物である請求の範囲第2項に記載の組成物。

4. 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル基を有する化合物がホスホン酸誘導体又はホスフィン酸誘導体である請求の範囲第1項に記載の組成物。
5. ホスホン酸誘導体又はホスフィン酸誘導体が
一般式：



(式中、 R_f は、炭素数4～20のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基、 R^1 は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基又は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基又は基- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2$ -(R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す)。但し、 i 、 k 、 l は整数であり、 $j \geq 1$ 、 $k \geq 0$ 、 $l \geq 0$ 、 $j+k+l=3$ とする。)

又は一般式：

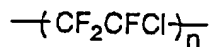


(式中、 R_f 、 R^1 は上記に同じ。但し、 k 、 l は整数であり、 $k \geq 0$ 、 $l \geq 0$ 、 $k+l=2$ とする。)

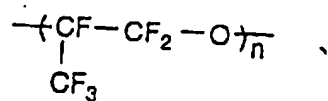
によって表される化合物又はその塩である請求の範囲第4項に記載の組成物。

6. 4～20個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル又はアルケニル化合物を有する化合物が、モノ置換エチレン又は(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は共重合体である請求の範囲第1項に記載の組成物。

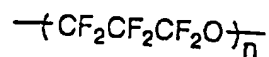
7. 高度にフッ素化された化合物が、一般式：



(式中、 $n=2\sim15$)



(式中、 $n=2\sim200$)、又は



(式中、 $n=2\sim200$)

で表される化合物である請求の範囲第1項に記載の組成物。

8. 請求の範囲第1項に記載の組成物を有効成分とするアンチブロッキング剤。

9. 請求の範囲第1項に記載の組成物を有効成分とする電線のストリップ剤。

10. 請求の範囲第1項に記載の組成物を有効成分とする離型剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B29C33/60, C09D127/12, C09D183/00, C08L27/12,
C08K5/00, C09K3/00, C08L83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B29C33/60-33/64, C09D127/00-127/24, C09K3/00,
C08K5/00-5/59, C08L83/00-83/16, C09J7/00-7/04, C09D183/00-183/16,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 1-285312 (Daikin Industries, Ltd.), November 16, 1989 (16. 11. 89), Claim, lines 1 to 5, lower right column, page 6, (Patent Family: none)	1-10
A	JP, A, 2-18430 (Daikin Industries, Ltd.), January 22, 1990 (22. 01. 90), Claim, (Patent Family: none)	1-10
A	JP, A, 1-174553 (Neos K.K.), July 11, 1989 (11. 07. 89), Claim, (Patent Family: none)	1-10
X	JP, A, 1-157808 (Daikin Industries, Ltd.), June 21, 1989 (21. 06. 89), Claim, lines 8 to 15, upper right column, page 6, (Patent Family: none)	1-10
A	JP, A, 1-291908 (Daikin Industries, Ltd.), November 24, 1989 (24. 11. 89), Claim, lines 1 to 8, lower right column,	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 2, 1994 (02. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

September 27, 1994 (27. 09. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	page 6, (Patent Family: none)	
A	JP, A, 4-185310 (Neos K.K.), July 2, 1992 (02. 07. 92), Claim & EP, A, 486048	1-10
X	JP, B1, 3-39803 (Daikin Industries, Ltd.), June 17, 1991 (17. 06. 91), Claim & EP, B1, 239108 & US, A, 5079299 & DE, B2, 3779940	1-10
A	JP, A, 4-226715 (The Dexter Corp.), August 17, 1992 (17. 08. 92), Lines 9 to 34, left column, page 3 & EP, A, 469421 & DE, A, 4107932	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP

94/00995

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B29C33/60, C09D127/12, C09D183/00,
C08L27/12, C08K5/00, C09K3/00,
C08L83/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl.⁸ B29C33/60-33/64,
C09D127/00-127/24, C09K3/00, C08K5/00-5/59,
C08L83/00-83/16, C09J7/00-7/04,
C09D183/00-183/16, C08L27/00-27/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A. 1-285312 (ダイキン工業株式会社), 16. 11月. 1989 (16. 11. 89), 特許請求の範囲, 第6頁右下欄第1-5行 (パテントファミリーなし)	1-10
A	JP, A. 2-18430 (ダイキン工業株式会社), 22. 1月. 1990 (22. 01. 90), 特許請求の範囲 (パテントファミリーなし)	1-10
A	JP, A. 1-174553 (株式会社 ネオス),	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.94

国際調査報告の発送日

27.09.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 彰

電話番号 03-3581-1101 内線

3457

C (続き)。 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	11. 7月. 1989 (11. 07. 89), 特許請求の範囲 (パテントファミリーなし)	
X	JP, A, 1-157808 (ダイキン工業株式会社), 21. 8月. 1989 (21. 06. 89), 特許請求の範囲第6頁右上欄第8-15行 (パテントファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 1-291908 (ダイキン工業株式会社), 24. 11月. 1989 (24. 11. 89), 特許請求の範囲第6頁右下欄第1-8行 (パテントファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 4-185310 (株式会社 ネオス), 2. 7月. 1992 (02. 07. 92), 特許請求の範囲 & EP, A, 486048	1-10
X	JP, B1, 3-39803 (ダイキン工業株式会社), 17. 6月. 1991 (17. 06. 91), 特許請求の範囲 & EP, B1, 239108 & US, A, 5079299 & DE, B2, 3779940	1-10
A	JP, A, 4-226715 (ザ・デクスター・コーポレーション), 17. 8月. 1992 (17. 08. 92), 第3頁左欄第9-34行 & EP, A, 469421 & DE, A, 4107932	1-10